

## 5 SCHLUSSFOLGERUNGEN

### 5.1 Eignung und Validität des Ammoniumoxidationstests und des Bodenatmungstests zur vorsorgeorientierten Bewertung der Wirkungen von Bauprodukten auf die Lebensraumfunktion von Böden

Der Einbau eines Bauproduktes darf gemäß Bewertungskonzept des DIBt-Merkblattes "Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" (2005) nicht zur Beeinträchtigung der Lebensraumfunktion von Böden führen. Die terrestrischen Verfahren sollen gemäß diesem Bewertungskonzept bauprodukt-spezifisch für die erdberührten Bauprodukte festgelegt werden. Dafür wurden in den dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsprojekten die wissenschaftlichen Vorarbeiten für die Produktgruppe "Kanalrohrsanierungsmittel und Bodeninjektionsmittel" mit der Evaluierung von zwei terrestrischen Verfahren geleistet.

Die Betrachtung der Lebensraumfunktion von Böden bei der Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten mag auf den ersten Blick für die Zulassung von Bauprodukten als nicht so relevant wie bei anderen Nutzungen erscheinen. Der Erhalt der Lebensraumfunktion von Böden für Bodenorganismen sichert jedoch die weiteren in § 2 BBodSchG genannten ökologischen Bodenfunktionen, insbesondere die Rückhaltefunktion, wobei im Hinblick auf die Bodenorganismen vor allem die biologische Abbaukapazität für organische Stoffbelastungen und damit das Selbstreinigungspotenzial von Böden im Vordergrund steht. Insofern kommt dem Erhalt der Lebensraumfunktion von Bodenorganismen auch beim Einbau von erdberührten Bauprodukten eine besondere Bedeutung zu.

Für die Lebensraumfunktion bestehen folgende vorsorgeorientierte Schutzziele:

- Aufrechterhaltung der biologischen Struktur, d.h. der Biodiversität der Bodenbiozönose durch Schutz und Erhalt der Artenvielfalt und Dominanzstruktur,
- Aufrechterhaltung der biologischen Funktion, d.h. der Leistung der Bodenbiozönose hinsichtlich der physiologischen Aktivität von Organismen, z.B. beim Streuabbau
- Aufrechterhaltung der Leistung der Bodenbiozönose als Grundlage der Leistungsfähigkeit anderer Bodenfunktionen (z.B. der Regelungsfunktion) (Römbke, 2005).

Die Wirkung von Stoffen auf ein Ökosystem hängt zum einen von seiner Konzentration im jeweiligen Umweltmedium (z.B. Wasser oder Boden), d.h. seiner externen Exposition, und zum anderen von der Verweildauer und der Bioverfügbarkeit des Stoffes im Organismus, d.h. seiner internen Exposition, ab (Fränze, 1993).

Bei den hier eingesetzten Bauprodukten, einem Kanalrohrsanierungsmittel auf Epoxidbasis und einem Bodeninjektionsmittel auf Acrylatbasis, handelt es sich um organische Mehrkom-

ponentengemische. Die Konzentration gelöster organischer Schadstoffe im Bodenporenwasser/Sickerwasser bestimmt weitgehend die Exposition und Bioverfügbarkeit und damit die Effekte auf bodenlebende Organismen. Bei der Auswahl geeigneter Testverfahren sind entsprechend die externe und interne Exposition des Organismus im Testsystem zu berücksichtigen (Kap. 2.4.2).

Auf der Basis dieser grundsätzlichen Aussagen wurden für die Bewertung der Lebensraumfunktion von Böden als Testorganismen Bodenmikroorganismen (Destruenten) ausgewählt, deren Lebensraum das Bodenporenwasser darstellt und die weitestgehend über dieses Medium exponiert werden. Damit wird ein „worst case-Szenario“ im Hinblick auf das Bodenporenwasser abgebildet, in dem Kontaminanten im Boden vorliegen, transportiert werden und bioverfügbar sind.

Als Testverfahren wurden zwei biologische Verfahren mit Bodenmikroorganismen eingesetzt:

- Bewertung der potenziellen Nitrifikation – Schnellverfahren mittels Ammoniumoxidation nach DIN ISO 15685 (2004) und
- Bestimmung der Aktivität der Bodenmikroflora mit Hilfe von Atmungskurven nach DIN ISO 17155 (2003).

Diese geben die Wirkungen auf die von Mikroorganismen zu ca. 80 % gesteuerten Stoffwechselprozesse im Boden sehr gut wieder.

Mit dieser Auswahl wird einerseits die trophische Ebene der Destruenten über die Nitrifikanten und andererseits die Wirkung auf die Bodenbiozönose selbst abgebildet, da initiale Störungen der mikrobiellen Entwicklung zu indirekten Wirkungen auf höheren trophischen Ebenen, z.B. bei Nematoden oder Acari, führen (Fränzle, 1993). Im Sinne der Bodenschutz-Vorsorge werden auch die höheren trophischen Ebenen indirekt geschützt, wenn die beiden terrestrischen mikrobiologischen Verfahren bei der Bewertung und Zulassung von Bauprodukten zum Einsatz kommen.

**Für die Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf die Lebensraumfunktion von Böden ist eine ökotoxikologische Testbatterie, bestehend aus allen trophischen Ebenen in Böden auf Grund der vorstehend dargestellten Ergebnisse und Ausführungen nicht notwendig.**

Die Rückhaltefunktion von Böden wird, wie in Kapitel 2.4.3 abgeleitet, durch die bereits festgeschriebene aquatische Testbatterie für die Bauproduktbewertung erfasst und durch die terrestrischen Verfahren, mit denen die Wirkungen auf die Bodenbiozönose abgebildet werden, wirkungsvoll ergänzt. Die aquatische Testbatterie im DIBt- Merkblatt (2005) umfasst alle trophischen Ebenen im aquatischen Bereich durch Einzelorganismen-tests und einen

Abbautest im aquatischen Milieu. Auf ihre Eignung wird in Kapitel 5.4 nochmals gesondert eingegangen.

Die **Empfindlichkeit** beider Verfahren wurde in dieser Arbeit hinlänglich nachgewiesen. Die Ergebnisse aller Untersuchungen zeigen signifikante Reaktionen der Bodenmikrobiologie auf die Bauprodukte, wobei die Wirkungen in Form von Hemmungen oder Förderungen auftraten.

Obwohl sich die Wirkungen teilweise - durch die Eluate aus der Abklingphase oder die Epoxid-Eluate - nur auf wenige Parameter beschränkten, zeigten beide Verfahren auch sehr geringe Verschiebungen zuverlässig an.

Die unterschiedlichen DOC-Gehalte des Acrylat-Eluats, wahrscheinlich hervorgerufen durch abweichende Aushärtungszeiten bei der Elution, die zunächst als Ärgernis erschienen, erwiesen sich letztendlich als zusätzlicher Anhaltspunkt für die Überprüfung der Sensibilität und Eignung der beiden terrestrischen Verfahren für die Bauproduktbewertung. Es konnten zusätzliche Effekte ermittelt werden. Die Abhängigkeit der Wirkung des Acrylats von der Konzentration der gelösten organischen Inhaltsstoffe wurde dadurch nochmals belegt.

Das Testverfahren zur Ermittlung der **potenziellen Nitrifikation (Ammoniumoxidation)** wird in der Literatur (Wilke, 2000 & 2003) als sehr empfindlich beschrieben, da die Umsetzung des Ammoniums zu Nitrit nur durch Bakterien der Gattung *Nitrosomas* vollzogen werden kann. Dementsprechend ist auch die Aussagekraft zur Beurteilung der Lebensraumfunktion von Böden hoch. Es ist allgemein anerkannt, dass stoffliche Belastungen von Böden besonders stark die autotrophe Nitrifikation beeinträchtigen (Remde und Hund-Rinke, 1994). Auch bei den hier durchgeführten Untersuchungen zeigte sich, dass die potenzielle Ammoniumoxidation anhand der  $\text{NO}_2^-$ -N-Bildung erfassbar und für die vorsorgeorientierte Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf die Lebensraumfunktion von Böden geeignet ist. Das Verfahren erwies sich als sehr sensibel und im Zusammenhang mit der aeroben Bodenatmung als aussagekräftig.

Die Aussagekraft des **mikrobiellen Bodenatmungstests** als universelles Kriterium für die mikrobielle Biozönose in Böden wurde in verschiedenen Arbeiten beschrieben und erwies sich in den hier dargestellten Untersuchungen ebenfalls als hoch. Es wurde bestätigt, dass öko-toxikologische Auswirkungen in einem metabolisch aktivierten Boden grundsätzlich leichter zu erkennen sind, als in einem kohlenstofflimitierten (Güttes, 2001). Auf Grund des substratinduzierten Wachstums und der damit verbundenen Umsatzkinetik konnten umfassende Aussagen über die Wirkungen auf Bodenmikroorganismen getroffen werden.

Die Veränderungen in der Umsatzkinetik gegenüber den nichtkontaminierten Testböden für die Kontrolle wurden eindeutiger als erwartet angezeigt und belegen eine hohe

Empfindlichkeit des Testes. Es wurde deutlich, dass es zu Verschiebungen des mikrobiellen Spektrums und damit im Metabolismus der Mikroorganismen kommt, wenngleich einige der gefundenen Effekte, u.a. die doppelte Wachstumskurve bzw. fördernde Effekte nicht eindeutig der toxischen Wirkung der Bauprodukte zugeordnet werden konnten.

Ein weiteres Kriterium für die Beurteilung der Eignung der terrestrischen Verfahren ist die **ökologische Relevanz**. Diese ist bei beiden terrestrischen Verfahren in besonderem Maße gegeben. Der Bodenatmungstest ist nicht nur geeignet, Wirkungen auf die Gesamtheit der aeroben und fakultativ anaeroben, heterotrophen Bodenmikroorganismen festzustellen. Wie bereits vorn dargelegt, führen Störungen der mikrobiellen Aktivität zu Wirkungen auf höheren trophischen Ebenen.

Die Messung der CO<sub>2</sub>-Bildung zeigt auch einen wichtigen und messbaren Parameter im Kohlenstoffkreislauf an. Ebenso wird mit dem Nitrifikationstest nicht nur die Wirkung auf einen besonders sensiblen Stoffwechsellyp detektiert. Der Stickstoffumsatz ist darüber hinaus in Böden ein bedeutender Faktor im Stickstoffkreislauf.

Die im Rahmen dieser Arbeit überprüften Testverfahren basieren auf Daten (Anhang 3 und 4), die an vier RefeSol-Testböden in zwei Testphasen (sowie je eine Wiederholung nach 3 Monaten) ermittelt wurden. Die Ergebnisse der terrestrischen Tests in der ersten Phase wurden grundsätzlich durch die zweite bestätigt, auch wenn sich die Acrylat-Eluate im Hinblick auf den organischen Kohlenstoffgehalt stark unterschieden (Kap. 3.1.2).

Die **vielfältige Einsetzbarkeit** und die hohe **Praktikabilität** beider Verfahren wurden in dieser Arbeit und mit den zugrunde liegenden Forschungsprojekten nochmals belegt. Während die Verfahren bislang vor allem im Bereich der Gefahrenabwehr, im Altlastenbereich, z.B. in der Sanierungskontrolle sowie bei der wissenschaftlichen Ableitung von Bodenwerten für den Pfad Boden-Bodenorganismen im Rahmen der Fortschreibung der BBodSchV eingesetzt wurden, wird hier erstmals die Möglichkeit einer Anwendung im produktbezogenen Vorsorgebereich dokumentiert.

Die Verfahren sind mit vergleichsweise wenig Aufwand und in einer angemessenen Zeit (jeweils ca. 1 Woche) durchführbar.

Bei beiden Verfahren handelt es sich um standardisierte und normierte Methoden, deren **Reproduzierbarkeit** grundsätzlich bereits durch die Normierung nachgewiesen ist.

Die Beschreibung des ökotoxikologischen Potenzials der Prüfsubstanzen, die den Böden beigegeben wurden (in diesem Falle der Bauprodukt- Eluate) erfolgte gemäß ISO 15799 (2004).

Die terrestrischen Testverfahren wurden jeweils mit 4 Wiederholungen durchgeführt. Alle Messungen erfolgten mit geeichten Messgeräten.

Die Probenvorbehandlungen erfolgten nach DIN ISO 11464 (1996); die Bestimmung der physikalischen – chemischen Parameter:

- Korngrößenverteilung in Anlehnung an DIN ISO 11277 (2002)
- max. Wasserhaltekapazität in Anlehnung an ISO/DIS 11268-2, Annex C (1993)
- Wassergehalt nach DIN ISO 11465 (1996)
- pH-Wert nach DIN ISO 10390 (1997).

Der TOC wurde nach DIN ISO 10694 (1996) ermittelt.

Die Anforderungen der Bundes-Bodenschutzverordnung, Anhang 1 für die Probenahme, Analytik und Qualitätssicherung wurden eingehalten.

Ein weiteres Ziel für die produktbezogen vorsorgeorientierte Anwendung sind reproduzierbare Versuchsbedingungen und Verfahren zur Auswertung und Interpretation der Ergebnisse. Zur Interpretation und Auswertung der Bodenatmungskurven sollten deshalb als Orientierungshilfen zusätzliche Fallbeispiele bestimmter Ergebniskonstellationen und deren Auswertung erarbeitet werden. Dies setzt allerdings weitere Erfahrungen mit anderen Bauprodukten der gleichen Produktgruppe voraus (Giese et al., 2006).

Eine weitere wesentliche Voraussetzung für eine vergleichbare und justiziable Bewertung der Wirkungen von Bauprodukten auf Böden ist die einheitliche Verwendung bestimmter Testböden, da die Heterogenität der Böden und die unterschiedliche Empfindlichkeit der Organismengemeinschaften die Reproduzierbarkeit der erzielten Ergebnisse erschwert. Die Eigenschaften eines Bodens stellen hinsichtlich der Reproduzierbarkeit eines Ergebnisses die größte Variabilitätsquelle dar.

Für die Entwicklung einer ökotoxikologischen Testbatterie ist es besonders wichtig, geeignete Testböden vorzuschlagen, um die Ergebnisse vergleichbarer zu machen.

Die wissenschaftlichen Arbeiten zur Auswahl eines geeigneten Testbodens für die Untersuchung der Wirkungen von Bauprodukten auf die Lebensraumfunktion von Böden wurden 2005 von WAGNER geleistet. Er kam dabei zusammengefasst zu folgender Ableitung:

- Der verwendete Testboden soll ein worst-case-Szenario darstellen, wofür möglichst ein sandiger Boden eingesetzt werden sollte. Auch für die Anwendung in der Praxis ist es von Bedeutung, dass der Testboden als Hauptbodenart Sand enthalten sollte. Nach MARTENS (1998) sollte der Boden für die Anwendung von chemischen Injektionsmitteln, z.B. Kunstharze auf Epoxidbasis oder Acrylate, mind. 60% Sand enthalten.
- Der C<sub>org</sub>-Gehalt sollte so hoch sein, dass der Boden noch über eine ausreichende Basisaktivität verfügt, die es möglich macht, eine Wirkung deutlich zu erkennen. Gleichzeitig darf der C<sub>org</sub>-Gehalt nicht zu hoch sein, damit die eingetragenen Stoffe

nicht am Humus adsorbieren und dadurch Wirkungen nicht erkannt werden. Ein zu geringer C<sub>org</sub>-Gehalt würde bedeuten, dass nicht genügend Organismen für den Abbau zur Verfügung stehen und die Aktivität der Mikroorganismen eine verlängerte Anlaufphase benötigt. Der pH-Wert darf nicht im sauren Bereich liegen, weil die Aktivität der Bakterien dann stark eingeschränkt ist und die bakterielle Biomasse abnimmt. Die Nitrifikation beispielsweise wird unter pH 5 eingeschränkt. Die Aussage von REBER und WENDEROTH (1997), dass die Nitrifikation bei pH-Werten zwischen 5,0 und 5,7 völlig zum Erliegen kommt, konnte in den dieser Arbeit zugrunde liegenden Untersuchungen nicht bestätigt werden. Der pH-Wert von 5,5 - 7,5 wird als optimales Umweltmilieu angesehen.

- Zur besseren Vergleichbarkeit und zur Standardisierung der Anwendung der Testmethoden für Bauprodukte der Produktgruppe "Kanalrohrsaniierungsmittel und Bodeninjektionsmittel" sollte grundsätzlich ein RefeSol - Boden verwendet werden. WAGNER (2005) schlägt einen Testboden der RefeSol-Kategorie 01 A vor, d.h. einen sandigen Boden. Der C<sub>org</sub>-Gehalt sollte sich möglichst an der oberen Grenze der angegebenen Spanne zwischen 0,7 und 1,3% befinden, um eine ausreichende mikrobielle Aktivität zu gewährleisten und damit die Ergebnisse valider zu machen. Der pH-Wert sollte nicht unter 5 liegen.

## **5.2 Kriterien zur vorsorgeorientierten Bewertung der Lebensraumfunktion von Böden für die Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten anhand der terrestrischen, ökotoxikologischen Untersuchungsverfahren**

Für die Bewertung der Auswirkung von Stoffen auf die Lebensraumfunktion von Böden werden grundsätzlich zwei verschiedene Ansätze verfolgt:

1. Eine Auswirkung wird anhand einer Veränderung (Stimulation oder Inhibition) zwischen einem Kontrollboden und einem künstlich kontaminierten Boden beurteilt. Dieser stoffbezogene Ansatz findet u. a. beim Zulassungsverfahren für Pflanzenschutzmittel Anwendung.
2. Im bodenbezogenen Bewertungsansatz erfolgt z. B. die Bewertung von Altlastenverdachtsflächen durch den Vergleich der ermittelten Bodenbelastung mit empirisch ermittelten Grenzwerten (Vorsorge -, Prüf- oder Maßnahmenwerte), abgeleitet auf der Basis von NOEC und LOEC-Werten bzw. EC-Werten, da es bei der Untersuchung von Altlastenverdachtsflächen meist an unbelasteten Kontrollböden mangelt.

Im ersten Ansatz werden im Rahmen der Vorsorge oder Gefahrenabwehr Stoffe oder Stoffgemische die in Böden eingebracht werden und deren potenzielle Wirkungen bewertet.

Der zweite Ansatz dient der Ableitung von Bodengehalten von Einzelstoffen,

- bei deren Überschreitung die Besorgnis des Entstehens einer schädlichen Bodenveränderung ausgelöst wird (Vorsorgewerte) oder
- bei deren Überschreiten zu prüfen ist, ob bereits eine schädliche Bodenveränderung eingetreten ist (Prüfwerte) oder
- bei denen bereits Sanierungsmaßnahmen ausgelöst werden (Maßnahmenwerte) (nach BBodSchG, 1998).

Für die Zulassung von Bauprodukten müssen die Anforderungen der **Vorsorge** eingehalten werden, d.h. schädliche Bodenveränderungen, in diesem Falle der Lebensraumfunktion von Bodenorganismen, dürfen durch die Anwendung der Bauprodukte nicht eintreten (Kap. 2.3).

Da im Unterschied zu Untersuchungen von bereits bestehenden stofflichen Bodenbelastungen bei der Untersuchung und Bewertung von Bauprodukten unkontaminierte Kontrollen zur Verfügung stehen zu denen die Messwerte in Relation gesetzt werden, können signifikante Unterschiede mit großer Sicherheit auf die zugesetzten Bauprodukteluate zurückgeführt werden. Daher kann im produktbezogenen Bereich und speziell für die Zulassung von Bauprodukten der erste Bewertungsansatz angewandt werden d.h., es müssen ökotoxikologische Wirkungsschwellen in % im Vergleich zu den definierten nichtkontaminierten Kontrollböden so festgelegt werden, dass nicht die Besorgnis einer schädlichen Bodenveränderung ausgelöst wird. Unterhalb dieser zu definierenden ökotoxikologischen Wirkungsschwelle in % vom unbelasteten Kontrollboden muss die Veränderung der mikrobiellen Aktivität noch reversibel sein.

Die ökotoxikologischen Testverfahren *Bewertung der potenziellen Nitrifikation – Schnellverfahren mittels Ammoniumoxidation nach DIN ISO 15685 (2004)* und *Bestimmung der Aktivität der Bodenmikroflora mit Hilfe von Atmungskurven nach DIN ISO 17155 (2003)* wurden bereits durch die DECHEMA-Arbeitsgruppe „Validierung biologischer Testmethoden für Böden“ im Jahr 2001 zur Überprüfung der Toxizität von Stoffen auf die Bodenmikroflora, d.h. die Wirkung auf den Lebensraum von Bodenmikroorganismen empfohlen (Kap. 2.4.2). Die darin enthaltenen Bewertungskriterien sollen jedoch die ökotoxikologische Unbedenklichkeit im Rahmen der Gefahrenabwehr oder des Gefahrenverdachtes von bereits belasteten Böden oder Bodenmaterialien ausdrücken. Dementsprechend wurden die ökotoxikologischen Wirkungsschwellen so gelegt, dass ihre Überschreitung auf einen toxischen Boden hinweist. Die Veränderungen der mikrobiellen Aktivität sind ohne Eingreifen irreversibel.

Im Rahmen der vorsorgeorientierten Zulassung von Bauprodukten ist es möglich, Wirkungen auf terrestrische Ökosysteme durch den direkten Vergleich mit einem definierten Referenzboden zu ermitteln.

Nachfolgend werden allgemeine Bewertungsmaßstäbe erarbeitet und die Bewertungsmaßstäbe der beiden genannten DIN-Normen für die vorsorgeorientierte Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf das terrestrische Milieu modifiziert.

### **(A) ALLGEMEINE KRITERIEN**

Toxizität ist die Folge einer Wechselwirkung zwischen einem Stoff (Agens) und einem biologischen System (Rezeptor), wobei dem Wirkungspotenzial des Stoffes das Schutzpotenzial des biologischen Systems gegenübersteht (FRÄNZLE, 1993). Zum Schutzpotenzial eines biologischen Systems gehört auch dessen Regenerationsfähigkeit. Diese ist bei niederen Organismen gut ausgeprägt.

DOMSCH et al. (1985) leitete eine „normale Regenerierungszeit“ von 20-30 Tagen bei 15 °C ab, die für ökologisch unbedenklich gehalten wird. Er schlägt vor, Verzögerungszeiten für reversible Effekte von > 60 Tagen als kritisch einzustufen. MALKOMES (1985) hielt unter der Voraussetzung, dass nach einer dreimonatigen Kulturzeit keine Beeinflussung mehr erfolgen sollte, Abweichungen bis 10% nach 90 Tagen für kritisch und > 10% für nicht tolerierbar, weil irreversibel.

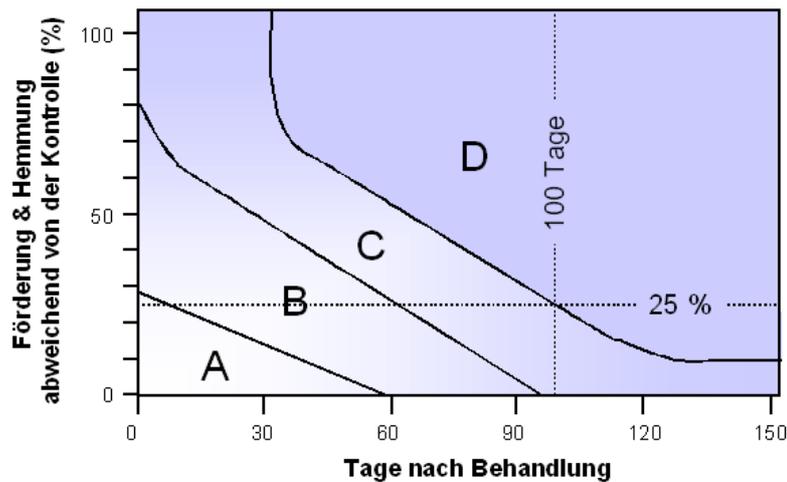
Schwankungen der Stoffwechselaktivitäten der Mikroorganismen kommen auch in der Natur vor. So kann die Stoffwechselaktivität der Mikroorganismen durch abiotische Faktoren, z.B. während einer Vegetationsperiode bis zu 30% beeinflusst werden (mündl. Mitteilung Terytze, 2005). LITZ (2005) hält sogar reversible Schwankungen bis zu 90% in einer Vegetationsperiode für möglich. Die Wirkungen sollten nicht mehr toleriert werden, wenn sie sich von natürlichen Stresssituationen wie Trockenheit, Nässe und Frost unterscheiden und irreversible Schädigungen der Lebensraumfunktion von Böden für Bodenorganismen zur Folge haben (Giese et al. 2006).

Unter anderem auf der Grundlage dieser Erkenntnisse wurde bereits im Untersuchungsdesign festgelegt, dass die Testverfahren nach drei Monaten zu wiederholen sind. Ein weiterer Grund dafür sind mögliche Alterungsprozesse/Metabolisierungen, denen Schadstoffe in Böden unterliegen. Erwiesen ist, dass die toxische Wirkung von Stoffen durch diejenige ihrer Metaboliten übertroffen werden kann, wie durch die Altlastenbearbeitung u. a. von PAK's bekannt ist.

Beiden Aspekten muss bei der Beurteilung der ökotoxikologischen Wirkungen von Bauprodukten auf Bodenmikroorganismen Rechnung getragen werden.

Die Bewertung sollte daher so erfolgen, dass im Vergleich zur Kontrolle unter Berücksichtigung der Alterung von Schadstoffen valide Wirkungen auf die untersuchten Stoffwechselleistungen auftreten.

Im Rahmen des Zulassungsverfahrens für Pflanzenschutzmittel (nach Pflanzenschutzmittelrichtlinie 91/414/EWG) werden bereits seit langem die Wirkungen auf die Aktivität der Bodenmikroflora untersucht. Die anzuwendenden Verfahren sind u. a. dem Anhang VI der Richtlinie zu entnehmen. Bewertet wird u. a. die Stoffwechselaktivität der mikrobiellen Biomasse hinsichtlich der potenziellen Nitrifikation und der Kohlenstoffmineralisierung. Die Zulassung wird nach dieser Richtlinie nicht erteilt, wenn die Stickstoff- und Kohlenstoffmineralisation im Laborversuch **nach 100 Tagen** um mehr als **25% gehemmt oder gefördert** ist (Abb. 73). Sind 25% Wirkung erreicht, schließen sich ggf. weitere Untersuchungen zur Risikoabschätzung an.



**Abbildung 73:** Bewertung der ökotoxikologischen Wirkung von Pflanzenschutzmitteln auf die bodenbiologische Aktivität. A: vernachlässigbar, B: tolerierbar, C: kritisch, D: nicht tolerierbar (aus Wagner, 2005, nach Malkomes, 1985)

Dem Minimierungsgebot des Vorsorgeprinzips folgend, d.h. im Hinblick auf die Vorsorgeanforderungen des Bodenschutzrechts, sollten die Kriterien für die Bewertung der Wirkungen von Bauprodukten auf Böden in Anlehnung an die Zulassung von Pflanzenschutzmitteln abgeleitet werden.

#### **(B) PARAMETER DER POTENZIELLEN NITRIFIKATION – SCHNELLVERFAHREN MITTELS AMMONIUMOXIDATION NACH DIN ISO 15685 (2004)**

Als Parameter wird entsprechend der DIN- ISO 15685 die Nitritbildung, das Reaktionsprodukt der ersten Stufe des Nitrifikationsprozesses ( $\text{NO}_2^-$ -N-Bildung) eingesetzt (Kap. 2.1.2.1).

Die  $\text{NO}_2^-$ -N-Bildung kann zur Bestimmung der potenziellen Nitrifikation angewandt und damit als Maß für das Wachstum der Nitrifikanten, vor allem von *Nitrosomonas*, angesehen werden.

Da die Bakterien eine lange Generationszeit besitzen ( $\geq 10$  h), erfasst die in Kapitel 3.4.1 beschriebene Methode die potenzielle Aktivität der Population und nicht deren Wachstum (TU Berlin, 2001).

Für die Bewertung der potenziellen Nitrifikation nach DIN ISO 15685, die für die **Gefahrenabwehr und Sanierungskontrolle** entwickelt wurde, gilt, dass der verunreinigte Boden als toxisch einzustufen ist, wenn dessen Aktivität in der Mischung mit einem Kontrollboden um mehr als 10% vom Mittelwert der Aktivitäten abweicht.

Bei der Messung der potenziellen Nitrifikation der mit den Bauprodukt-Eluaten inkubierten Böden wurde die Anreicherung des Nitrits nicht in der Mischung mit dem Kontrollboden ermittelt, sondern im direkten Vergleich zum Kontrollboden.

Daher wird folgender **vorsorgeorientierter** Bewertungsansatz vorgeschlagen:

**Abweichungen sollten nicht toleriert werden, wenn die Hemmung der potenziellen Nitrifikation nach 100-tägiger Inkubationszeit im Vergleich zur Kontrolle 25% oder mehr beträgt. Oberhalb dieser Schwelle ist die bodenbiologische Leistungsfähigkeit, der Nitrifikanten nicht mehr gegeben, wodurch die anderen ökologischen Bodenfunktionen, insbesondere die Filter- und Pufferfunktion des Bodens, ebenfalls gestört werden.**

Als problematisch werden **Förderungen** der Nitrifikation um mehr als 25% angesehen.

Sie sollten im Einzelfall berücksichtigt werden, wenn Anhaltspunkte bestehen, dass die Förderung der Nitrifikation ggf. zu einem umweltbelastenden Effekt führt. Dies kann der Fall sein, wenn die Menge des mit dem Bauprodukt-Eluat eingetragenen organischen Stickstoffs sehr hoch und mit einem vermehrten Nitrateintrag ins Grundwasser zu rechnen ist. Dieser Effekt könnte vor allem dann auftreten, wenn es keine oder nur eine eingeschränkte Aufnahme des Nitrats durch Pflanzen gibt.

Ein weiterer Grund, Förderungen der Nitrifikation kritisch zu sehen, könnte gegeben sein, wenn sie mit signifikanten Hemmungen der Bodenatmung durch die Limitierung von  $O_2$  verbunden sind.

**Die Ergebnisse beider Testverfahren sollten immer gemeinsam betrachtet werden und der Test bei signifikanten Förderungen in Zweifelsfällen wiederholt werden.**

Ggf. könnten sich auch weitere biologische Testverfahren, wie z.B. chronische Tests und Reproduktionstest, anschließen.

**Um eine bessere Vergleichbarkeit zu erzielen und die mittelfristigen Alterungsprozesse der Schadstoffe einbeziehen zu können, sollte der Nitrifikationstest nach 7-**

und 100-tägiger Inkubationszeit durchgeführt werden. Zur Bewertung sind die Ergebnisse nach 100-tägiger Inkubationszeit heranzuziehen (Giese et al. 2006).

In beiden Testphasen wurden die höchsten mobilisierbaren Anteile von Stoffen in den Prüfwasserfraktionen der Maximalphase gemessen. Sie riefen auch die signifikantesten Wirkungen in den terrestrischen und aquatischen Tests hervor. Die Wirkungen der Eluate aus den Abklingphasen waren hingegen vernachlässigbar gering.

**Daher sollten die terrestrischen Tests nur mit den Eluaten der Maximalphase durchgeführt werden.**

Diesem Vorgehen entspricht auch der Praxis, Bodeninjektionsmittel im flüssigen Zustand zu injizieren. Durch Elution werden die meisten Stoffe in der ersten Zeit vor dem Aushärten ausgewaschen. Je länger die Bauprodukte im Boden aushärten, umso weniger Stoffe werden eluiert.

### **(C) BESTIMMUNG DER AKTIVITÄT DER BODENMIKROFLORA MIT HILFE VON ATMUNGSKURVEN NACH DIN ISO 17155**

Als Kriterien für eine ökotoxikologische Schädigung der Mikroorganismen werden nach DIN ISO 17155 (2003) die Parameter Atmungsaktivierungsquotient  $Q_R$ , lag-Phase  $t_{lag}$  und Zeit von der Substratzugabe bis zum Peakmaximum  $t_{peakmax}$  herangezogen (3.4.2). Verunreinigte Böden weisen demnach Atmungsaktivierungskoeffizienten ( $Q_R$ ) von  $> 0,3$  ( $Q_R = R_B$  (Basalatmung)/ $R_S$  (substratinduzierte Atmung) sowie lag-Phasen  $> 20$  h und  $t_{peakmax} > 50$  h auf. Werden diese Kriterien erfüllt, ist ein toxisches Potenzial im Boden vorhanden, so dass die Gefahr einer schädlichen Bodenveränderung für den Pfad Boden-Bodenorganismen besteht. Bewertet man die mit dem Acrylat aus der Maximalphase inkubierten Böden auf der Basis der Kriterien nach DIN ISO 17155 **r**, ergibt sich, dass die inkubierten Böden nicht toxisch im Sinne der Gefahrenabwehr sind.

Als weitere Hinweise für eine Schädigung der Mikroorganismen gelten das Fehlen einer exponentiellen Wachstumsphase und das Auftreten von Mehrfachpeaks (DECHEMA, 2001; Wilke et al., 2000) (Kap.3.4.2).

Für die **vorsorgeorientierte** Ableitung von Bewertungsmaßstäben wird in Abweichung von der DIN ISO 17155 vorgeschlagen, die folgenden Parameter heranzuziehen:

- Absolutwerte der kumulativen  $CO_2$ - Bildung ( $C_R$ ),
- Zeit von der Substratzugabe bis zum Peakmaximum ( $t_{peakmax}$ ) und
- Dauer der lag-Phase ( $t_{lag}$ ).

Abweichungen sollten nicht toleriert werden, wenn:

- die Hemmung der kumulativen CO<sub>2</sub>-Bildung im Vergleich zur Kontrolle 25% oder mehr beträgt oder
- eine Verlängerung der Zeitdauer von der Substratzugabe bis zum Peakmaximum um mehr als 25% und eine Verlängerung der Dauer der lag-Phase im Vergleich zur Kontrolle 25% oder mehr auftritt.

Die kumulative CO<sub>2</sub>-Abgabe ( $C_R$ ) gibt Atmungsdefizite und Atmungsförderungen gegenüber der Kontrollvariante sehr empfindlich wieder und eignet sich besonders zur Kennzeichnung des Einflusses der Bauprodukteluat auf die Mineralisierungsleistung der Mikroorganismen. Verschiebungen, auch wenn das Peakmaximum gleich ist, werden sichtbar.

Die Parameter  $t_{\text{peakmax}}$  und  $t_{\text{lag}}$  machen eine schädliche Stoffwirkung vor allem durch eine Verlängerung im Vergleich zur Kontrolle deutlich.

**Förderungen** der kumulativen CO<sub>2</sub>-Bildung um mehr als 25% oder die Verkürzung der Zeitdauer von der Substratzugabe bis zum Peakmaximum und der lag-Phase um mehr als 25% sollten nur dann negativ bewertet werden, wenn die metabolische Aktivierung durch die Substratzugabe die Förderungen nicht erklärt, d.h., die geförderte Atmung nicht eindeutig auf Nährstoffeffekte zurückzuführen ist. **Bei unklaren, nicht einzuordnenden stimulierenden Effekten sollte der Test wiederholt werden.**

Sich überlagernde mehrfache Wachstumsphasen in der Atmungskurve mit mehreren Atmungsspitzen weisen generell auf Störungen der Mikroorganismenpopulation hin. Da Mehrfachpeaks auch durch Nährstoffeffekte (Diauxie) auftreten können, sind alle Parameter sorgfältig zu prüfen. Tritt ein Mehrfachpeak in der Atmungskurve auf und ist gleichzeitig mit einer Verlängerung der lag-Phase und des Zeitraumes bis zum Erreichen des letzten Peakmaximums verbunden, also nicht eindeutig auf Nährstoffeffekte zurückzuführen, deutet dies auf eine Störung der mikrobiellen Gemeinschaft hin.

Nach den bisherigen Erfahrungen sind Mehrfachpeaks meist ein deutliches Zeichen für die Störung einer mikrobiellen Gemeinschaft im Boden. Beim ihrem Auftreten werden die ersten Peaks von resistenten Organismen hervorgerufen, während die späteren die Aktivität von sensiblen Organismen anzeigen. Wie bereits in den Kapiteln 4.1.2.6 und 4.2 diskutiert, ist es auch möglich, dass Mehrfachpeaks in der Atmungskurve durch ein mehrfaches Nährstoffangebot (Diauxie) entstehen. Um die Ursachen des Effekts besser voneinander abgrenzen zu können, wird angeregt, dazu weitere Erfahrungen und Daten zu sammeln und die Bewertung ggf. zu einem späteren Zeitpunkt an neue Erkenntnisse anzupassen (Giese et al., 2006).

Der Bodenatmungstest sollte nach 7- und 100-tägiger Inkubationszeit durchgeführt werden, um eine bessere Vergleichbarkeit erzielen und die mittelfristigen Alterungsprozesse der Schadstoffe einbeziehen zu können. Zur Bewertung sind die Ergebnisse nach 100-tägiger Inkubationszeit heranzuziehen (Giese et al., 2006).

Stimulationen der Stoffwechselaktivität von Bodenmikroorganismen sind **immer ein Indiz für eine Beeinflussung der mikrobiologischen Aktivität und damit der Lebensraumfunktion** und sind nicht pauschal positiv oder negativ zu bewerten. Sie können durch Nährstoffeffekte eintreten, wenn der eingetragene Stoff von einigen Bodenorganismen als Substrat genutzt wird, aber auch, wenn durch den Stoff abgetötete Mikroorganismengruppen den überlebenden als Nahrung dienen. Möglich sind auch Effekte, bei denen durch Schadstoffe andere Nährstoffe desorbiert werden oder eine erhöhte Stressatmung im subtoxischen Bereich auftritt. Möglich ist auch, dass synergistische oder additive Reaktionen auftreten. Stimulierende Effekte sollten daher grundsätzlich genau analysiert werden, zumal es sich bei den Bauprodukten fast ausschließlich um Stoffgemische handelt, durch die Effekte auch überlappen können. Ob Stimulationen durch schädliche Effekte ausgelöst werden, lässt sich derzeit mit Hilfe des Bodenatmungstests nicht genau ermitteln und sollte durch weitere Forschungsarbeiten ermittelt werden.

**Hinsichtlich der Bewertung fördernder Effekte sollten weitere ökotoxikologische Untersuchungen von Bauprodukt-Eluaten vorgenommen und deren Ergebnisse entsprechend ausgewertet werden.**

### 5.3 Umweltrelevanz der Bauprodukte unter Berücksichtigung der verschiedenen Schutzgüter bzw. Bodenfunktionen

In dieser Arbeit wurden relevante ökotoxikologische Daten zu zwei Bauprodukten - ein Bodeninjektionsmittel auf Acrylatbasis und ein Kanalrohrsanieungsmittel auf Epoxidbasis -, die bei ihrer bestimmungsgemäßen Anwendung mit Boden und Grundwasser in direkten Kontakt kommen können, zusammengestellt. Nachfolgend soll eine schutzgutbezogene Bewertung basierend auf der in der Literatur gefundenen und im Rahmen der Forschungsarbeiten ermittelten Daten sowie den in Kapitel 5.2 erarbeiteten Bewertungskriterien erfolgen:

Hinsichtlich des **Grundwasserschutzes** sind die grundsätzlich die Vorsorgeanforderungen des WHG (2002) einzuhalten. Danach ist jedermann verpflichtet, bei Maßnahmen, mit denen Einwirkungen auf ein Gewässer verbunden sein können, die nach den Umständen erforderliche Sorgfalt anzuwenden, um eine Verunreinigung des Wassers oder eine sonstige

nachteilige Veränderung seiner Eigenschaften zu verhüten. Demnach ist ein Bauprodukt nur dann und unter solchen Bedingungen einzubauen, dass es keinen Grundwasserschaden verursachen kann. Bei der Abschätzung ist auch das Langzeitverhalten zu berücksichtigen. Die LAWA hat zur Beurteilung von Grundwassergefährdungen definierte Konzentrationswerte eingeführt, die Geringfügigkeitsschwellen (Definition Kapitel 2.3.2).

Aus der Sicht des **Bodenschutzes** sind beim Einbau von Bauprodukten oberhalb des Grundwassers die Auswirkungen auf ökologische Bodenfunktionen, insbesondere auf die Filter- und Pufferfunktion (Rückhaltefunktion) und die Lebensraumfunktion des Bodens zu berücksichtigen. Den Anforderungen des vorsorgenden Bodenschutzes hinsichtlich der Rückhaltefunktion wird nach DIBt-Merkblatt entsprochen, wenn die Geringfügigkeitsschwellen in definiertem Abstand unterhalb der Einbaustelle des Bauproduktes eingehalten werden. Dadurch soll sichergestellt werden, dass es zu keiner erheblichen Anreicherung von Schadstoffen im Boden kommen kann. Kann die ökologische Unbedenklichkeit aus der Sicht des Boden- und/ oder Grundwasserschutzes nicht sicher aufgezeigt werden, sind zusätzlich das biologische Abbauverhalten und die ökotoxikologischen Auswirkungen der mobilisierbaren Inhaltsstoffe auf Boden und Grundwasser zu betrachten (DIBt 2005).

### **5.3.1 Zusammenfassung der ökotoxikologischen Wirkungen der untersuchten Bauprodukte auf Böden und Grundwasser**

#### **5.3.1.1 Bodeninjektionsmittel auf Acrylatbasis**

Die Acrylat-Eluate wirkten sehr deutlich auf die terrestrische Mikroflora. Die Eluate aus der Maximalphase bewirkten insgesamt die stärksten Effekte in allen vier kontaminierten Testböden. Allerdings waren die Wirkungen in der ersten Testphase höher (Tab. 31 und 33).

In der ersten Testphase trat durch die Acrylat-Eluate aus der Maximalphase eine Störung aller getesteten aquatischen Organismen (Leuchtbakterien, Algen) ein, so dass die nach DIBt-Merkblatt zulässigen Effektschwellen (G-Werte) überschritten wurden. Die Unterschiede waren auf den extrem hohen DOC des Acrylat-Eluats aus der ersten Testphase zurückzuführen, zeigen aber deutlich, dass im Acrylat-Eluat der ersten Testphase ein hoher Anteil mobiler, bioverfügbarer und toxischer Stoffe enthalten war.

Im zweiten Testverlauf wurden keine Wirkungen auf die Leuchtbakterienlumineszenz detektiert, so dass der Leuchtbakterienzellvermehrungshemmtest entfallen konnte.

Die beachtliche Abbaubarkeit im aquatischen Milieu, bestätigte sich auch im zweiten Testverlauf.

Den Ergebnissen der aquatischen Tests wurde durch die Einstufung (Selbsteinstufung) der Inhaltsstoffe der beiden Bauprodukte in Wassergefährdungsklasse 1 (WGK 1) entsprochen.

In der Literatur wurden darüber hinaus keine Angaben zur Ökotoxizität (Bakterien/aquat. Mikroorganismen) von Acrylaten gefunden.

Die Gefahr für Boden und Grundwasser geht, wie schon in Kapitel 3.1 beschrieben, in erster Linie von der Injektions- und Aushärtungsphase aus, in der das Bodeninjektionsmittel entweder direkt in das Grundwasser oder in den Baugrund gepresst wird. In Abhängigkeit von Temperatur und Strömungsgeschwindigkeit des Wassers variieren Aushärtungszeit und Stoffaustrag. Es ist davon auszugehen, dass das Elutionsverfahren in der ersten Testphase den Auswaschungsprozess realitätsnaher simulierte, da der DOC um mehr als zwei Drittel höher lag als in der zweiten Testphase. Dieser zeigt an, dass das Acrylat im ausgehärteten Zustand fast nicht löslich ist, während es in der Injektions- und Aushärtungsphase offensichtlich leicht in Lösung geht. Ausgewaschen werden die noch nicht reagierten einzelnen Komponenten (Kap. 3.1.1.1.). Bei der Zulassung der Bauprodukte soll von einem "worst-case-Szenario" ausgegangen und dementsprechend "ungünstige" Strömungsverhältnisse bei der Elution der Bauprodukte angenommen werden (Kap. 5).

Nicht geklärt werden konnte in dieser Arbeit der mögliche langfristige Austrag von Acrylat-Monomeren aus dem ausgehärteten Injektionskörper bei Verbleib im Boden oder Deponierung von Bauschuttresten.

In den Tabellen 31 und 33 sind die Wirkungen des Acrylates, verbunden mit einer Bewertung nach den entsprechenden Kriterien des DIBt-Merkblattes (2005) und den in dieser Arbeit abgeleiteten, aufgeführt.

### 5.3.1.2 Kanalrohrsanierungsmittel auf Epoxid-Basis

Bei der Bewertung der selbst ermittelten und der in der Literatur gefundenen Werte ist insgesamt festzustellen, dass das Epoxidharz bzw. seine Bestandteile zu häufigeren Effekten bei den aquatischen als bei den terrestrischen Organismen führten.

In den aquatischen Untersuchungen der dieser Arbeit zugrunde liegenden Forschungsvorhaben wurden nur toxische Wirkungen im Leuchtbakterienlumineszenztest detektiert, die im Leuchtbakterienzellvermehrungshemmtest nicht bestätigt werden konnten.

Der Abbautest brachte ebenfalls keine eindeutige Aussage. Die Bestandteile des Epoxidharzes im Eluat erwiesen sich zwar als nicht abbaubar, diese Wirkung war aber nicht auf toxische Effekte zurückzuführen (Kap. 4.3.5).

Dagegen führten die Testverfahren zur Ermittlung der Wassergefährdungsklasse auf Grund der toxischen Wirkung auf Fische, Algen und andere Wasserorganismen zur WGK 2 (= wassergefährdend) für beide Komponenten des Epoxidharzes. Es konnte trotz intensiver Bemühungen nicht ermittelt werden, unter welchen Testbedingungen (Verfahren, Elution,

DOC-Konzentration etc.) die Wassergefährdungsklasse in Selbsteinstufung der Industrie zustande gekommen ist.

Bei den funktionellen Bodenparametern "potenzielle Nitrifikation" und "Bodenatmung" wurden dagegen zwar Effekte detektiert, diese traten aber bei den sandigen Böden, die den worst-case repräsentieren sollten, gar nicht auf und sind nur bei den biologisch aktiven Böden mit einem hohen Anteil an organischer Substanz zu finden. Dort wirkten sie einmal signifikant fördernd (Boden EBB) auf die Nitrifikation und andererseits hemmend auf die Bodenatmung (Verlängerung der lag-Phase bei Boden LEU). Die in der Literatur gefundene  $EC_{50}$  für die Komponente A des Epoxidharzes weist ebenfalls nicht auf eine hohe Bakterientoxizität hin. Ebenso konnte bis 50 mg/l Bisphenol-A keine Nitrifikationshemmung festgestellt werden (Kap. 3.1.1.2).

Überprüft wurde hier der Expositionspfad über das Bodenporenwasser, d.h. die eluierbaren wasserlöslichen Anteile. Diese waren bei den Bestandteilen des Epoxidharzes sehr gering, was der niedrige DOC ausdrückt. Bestandteile des Epoxidharzes, wie Bisphenol-A können sich wahrscheinlich im Boden an organisches Material anlagern (Kap. 3.1.1.1), so dass auch andere Expositionspfade für Bodenorganismen überprüft werden sollten.

Im Hinblick auf die mögliche Migration von Bisphenol-A aus dem Epoxidharz sollte auch das langfristige Freisetzungsverhalten von Epoxidharzen untersucht werden. Bei Deponieuntersuchungen wurde bereits auf das noch nach Jahren feststellbare Migrationsverhalten von Bisphenol-A aus Epoxidharzen hingewiesen (Kap. 3.1.1.2). Es ist daher fraglich, wie sich Epoxidharze bei Anwendungen im Boden- und Grundwasserbereich langfristig verhalten.

Die Wirkungen des Epoxidharzes sind ebenfalls bereits in den Tabellen 32 und 34 verbunden mit einer Bewertung nach den entsprechenden Kriterien des DIBt-Merkblattes (2005) und den in dieser Arbeit abgeleiteten, aufgeführt.

**Tabelle 31:** Klassifikation der Acrylat-Eluate aus der Maximal- und Abklingphase gemäß ihrer Toxizität nach den Bewertungskriterien des DIBt-Merkblattes vom Jan. 2005 und den vorgeschlagenen Bewertungsmaßstäben (nach Giese et al. 2006)

ökotoxikologische Tests		Acrylat-Eluat- Maximalphase								Acrylat-Eluat- Abklingphase							
aquatische Tests																	
Leuchtbakterien- lumineszenstest	1. Testph.	+								--							
	2. Testph.	--								--							
Leuchtbakterienzell- vermehrungshemmtest (nur 1. Testphase)		+								--							
Algentest (nur 1. Testphase)		+								--							
Abbautest	1. Testph.	- (abbaubar (> 70%))								--							
	2. Testph.	- (abbaubar (> 70%))															
terrestrische Tests		BOR	BOR	EBB	EBB	HAG	HAG	LEU	LEU	BOR	BOR	EBB	EBB	HAG	HAG	LEU	LEU
		1	12	1	12	1	12	1	12	1	12	1	12	1	12	1	12
potenz. Nitrifikation		++ (H)	++ (H)	-- (H)	+ (F)	+ (F)	+ (H)	-- (H)	--	--	--	+ (F)	--	--	--	--	--
Bodenatmung		++ (F)	++ (F)	-- (F)	+ (F)	+ (F*)	--	--	--	--	--	--	--	-- (F)	-- (H**)	-- (F)	-- (F)

"+" = toxisch nach DIBt-Merkblatt und den hier vorgeschlagenen Bewertungskriterien für die terrestrischen Tests; die Anzahl an "+" (1 oder 2) zeigt die Intensität der Wirkung an;

-- = keine signifikante Wirkung (Angaben in Klammern nur bei Förderung oder Hemmung nahe am signifikanten Bereich von 25%)

+ = Test wäre theoretisch nicht bestanden worden;

H = Hemmung, F = Förderung;

F\* = Dreifachpeak, Verkürzung lag-Phase und leichte Förderung der CO<sub>2</sub>-Abgabe;

H\*\* = lag - Phase war um 37% verlängert;

farbige Markierung = Testergebnisse 2. Vorhaben

**Tabelle 32:** Klassifikation der Epoxid-Eluate aus der Maximal- und Abklingphase gemäß ihrer Toxizität nach den Bewertungskriterien des DIBt-Merkblattes und vorgeschlagenen Bewertungsmaßstäben (nach Giese et al. 2006)

ökotoxikologische Tests		Epoxid-Eluat - Maximalphase								Epoxid-Eluat - Abklingphase							
aquatische Tests																	
Leuchtbakterien- lumineszenztest	1. Testph.	++								--							
	2. Testph.	++								(nicht getestet)							
Leuchtbakterienzellvermehrungs- hemmtest (nur 1. Testphase)		--								--							
Algentest (nur 1. Testphase)		--								--							
Abbautest	1. Testph.	+ (nicht abbaubar)								(nicht getestet)							
	2. Testph.	+ (nicht abbaubar)								(nicht getestet)							
terrestrische Tests		BOR	BOR	EBB	EBB	HAG	HAG	LEU	LEU	BOR	BOR	EBB	EBB	HAG	HAG	LEU	LEU
		1	12	1	12	1	12	1	12	1	12	1	12	1	12	1	12
potenz. Nitrifikation		--	--	+	+	--	--	--	--	--	--	+	--	--	--	--	--
				(F)	(F)							(F)					(F)
Bodenatmung		--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--	--
						(F)			(H**)					(F)		(F)	(F)

"+" = toxisch nach DIBt-Merkblatt und den hier vorgeschlagenen Bewertungskriterien für die terrestrischen Tests; die Anzahl an "+" (1 oder 2) zeigt die Intensität der Wirkung an;

-- = keine signifikante Wirkung (Angaben in Klammern nur bei Förderung oder Hemmung nahe am signifikanten Bereich von 25%)

+ = Test wäre theoretisch nicht bestanden worden;

H = Hemmung, F = Förderung;

F\* = Dreifachpeak, Verkürzung lag-Phase und leichte Förderung der CO<sub>2</sub>-Abgabe;

H\*\* = lag - Phase war um 37% verlängert;

farbige Markierung = Testergebnisse 2. Vorhaben

**Tabelle 33:** Zusammenstellung von EC<sub>50</sub>- und G-Werten in den aquatischen Testverfahren für die Eluate des Bodeninjektionsmittels auf Acrylatbasis

	Leuchtbakterien-lumineszenztest nach DIN EN ISO 11348-2		Leuchtbakterien-zellvermehrungshemmtest nach DIN 38412-37		Algentest nach DIN 38412-33	
	EC <sub>50</sub> -Wert [in %]	G-Wert	EC <sub>50</sub> -Wert [in %]	G-Wert	EC <sub>50</sub> -Wert [in %]	G-Wert
<b>Acrylat -Eluat-Maximalphase 1. Testphase</b>	29	<b>16</b>	49	<b>6</b>	>> 3	<b>&gt;&gt; 32</b>
<b>Acrylat -Eluat-Abklingphase 1. Testphase</b>	n. b.	1	n. b.	1	n. b.	1
<b>Acrylat -Eluat-Maximalphase 2. Testphase</b>	n. b.	3	nicht getestet		nicht getestet	
<b>Acrylat -Eluat-Abklingphase 2. Testphase</b>	nicht getestet		nicht getestet		nicht getestet	

n.b.: nicht bestimmt

**Tabelle 34:** Zusammenstellung von EC<sub>50</sub>- und G-Werten in den aquatischen Testverfahren für die Erosioneluate des Bodeninjektionsmittels auf Epoxidbasis

	Leuchtbakterien-lumineszenztest nach DIN EN ISO 11348-2		Leuchtbakterien-zellvermehrungshemmtest nach DIN 38412-37		Algentest nach DIN 38412-33	
	EC <sub>50</sub> -Wert [in %]	G-Wert	EC <sub>50</sub> -Wert [in %]	G-Wert	EC <sub>50</sub> -Wert [in %]	G-Wert
<b>Epoxid-Eluat-Maximalphase 1. Testphase</b>	2	<b>&gt;&gt; 16</b>	n. b.	1	n. b.	1
<b>Epoxid-Eluat-Abklingphase 1. Testphase</b>	n. b.	1	n. b.	1	n. b.	1
<b>Epoxid-Eluat-Maximalphase 2. Testphase</b>	4	<b>&gt;&gt; 16</b>	nicht getestet		nicht getestet	
<b>Epoxid-Eluat-Abklingphase 2. Testphase</b>	nicht getestet		nicht getestet		nicht getestet	

n.b.: nicht bestimmt

## 5.4 Überprüfung der Anwendbarkeit der aquatischen Verfahren für die Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Böden

Die Tabellen 31 und 32 zeigen, dass die gefundenen Effekte in den ökotoxikologischen terrestrischen und aquatischen Testsystemen wie auch im Abbautest nicht in gleicher Weise auf toxische Wirkungen hinweisen.

In der ersten Testphase erwies sich das Acrylat-Eluat als mäßig toxisch und als abbaubar, während es in den terrestrischen Tests die stärksten toxischen Wirkungen zeigte. In beiden Testsystemen wären insgesamt die Tests vom Acrylat nicht bestanden worden.

Die Eluate des Epoxids hingegen erwiesen sich im Leuchtbakterienlumineszenztest als sehr wirksam, wobei diese Ergebnisse weder im Leuchtbakterienzellvermehrungshemmtest noch im Algentest bestätigt werden konnten. Auch die Ergebnisse, die im mikrobiellen Atmungstest und zur Abbaubarkeit im aquatischen Milieu gewonnen wurden, unterscheiden sich. In den terrestrischen Tests zeigten sich keine schädlichen Wirkungen. Dagegen war eine eingeschränkte Abbaubarkeit festzustellen. Dies deckt sich mit Beobachtungen der FhG aus Untersuchungen zu verschiedenen organischen Chemikalien. Wiederholt zeigte sich, dass von der mikrobiellen Atmungsaktivität nicht auf die Abbaubarkeit geschlossen werden kann (Hund-Rinke in Giese et al. 2005).

Mit einem zusätzlichen Leuchtbakterienzellvermehrungshemmtest beim Epoxid-Eluat und einem zusätzlichen Algentest beim Acrylat-Eluat im zweiten Vorhaben wäre es sicherlich möglich gewesen, mehr Sicherheit in den Aussagen zu den Ergebnissen der aquatischen Tests zu gewinnen.

In der Gesamtbetrachtung erwiesen sich die terrestrischen Tests, anders als in der Literatur beschrieben, als sensibler, denn sie zeigten beispielsweise bei den Eluaten aus der Abklingphase noch geringste Wirkungen an, auch wenn diese nicht signifikant waren, während in den aquatischen Tests die Grenzen der Bestimmbarkeit bereits erreicht waren. Die Ergebnisse in den aquatischen Tests belegten die Annahmen in Kapitel 2.4.3, dass diese für eine Bewertung der Rückhaltefunktion von Böden (Pfad Boden – Grundwasser) herangezogen werden können. Die Testorganismen werden dabei nicht als aquatische Lebensgemeinschaft betrachtet, sondern dienen der unspezifischen Analyse, ob mobile, bioverfügbare toxische Inhaltsstoffe im Boden vorliegen. Für die Bewertung der Lebensraumfunktion von Böden sind jedoch kaum Anhaltspunkte gegeben.

In den Untersuchungen zeigte sich, dass der **OECD-Screening-Abbautest** grundsätzlich auch für die Untersuchung der Abbaubarkeit von Eluaten anwendbar ist, weil er auf der DOC-Abnahme basiert, für die Detektierung toxischer Wirkungen jedoch ungeeignet ist. Allerdings kam es bei der Interpretation der Ergebnisse des Abbautests im aquatischen Milieu immer wieder zu Problemen. Gemäß den Kriterien der Richtlinie gelten Reinsubstanzen, für die dieser Test entwickelt wurde, als biologisch abbaubar, wenn ein Abbaugrad von mindestens 70% erzielt wird. Bei der Bewertung von Bauprodukteluaten muss jedoch berücksichtigt werden, dass in ihnen i.d.R. eine Mischung organischer Inhaltsstoffe vorliegt, die sequentiell abgebaut wird.

Beim DOC-Gehalt wiederum handelt es sich um einen Summenparameter, mit dem nicht zwischen verschiedenen Substanzen differenziert wird. Bei Stoffgemischen, die nicht zu 100% abgebaut werden, auf jeden Fall aber bei einem Abbau von  $< 70\%$ , werden Anteile des Stoffgemisches nicht angegriffen. Sie können akkumulieren und toxisch wirken. Außerdem können beim Abbau Metabolite entstehen, die unter Umständen toxischer wirken, als die ursprünglichen Inhaltsstoffe. Die Eignung des OECD-Screening-Abbautests für Vielstoffgemische ist wissenschaftlich nicht erwiesen und sollte daher für die amtliche Zulassung von Bauprodukten, auch aus Gründen der Rechtssicherheit, nicht eingesetzt werden.

Aus diesen hier genannten Gründen muss überprüft werden, ob die Anwendung eines terrestrischen aeroben Bodenabbautests (DIN ISO 11266) verlässlichere Ergebnisse zeigen würde, als der OECD-Screening-Test.

Bei Untersuchungen zur biologischen Abbaubarkeit sollte grundsätzlich eine Toxizitätskontrolle durchgeführt werden, um festzustellen, ob eine Nichtabbaubarkeit auf eine toxische Wirkung oder auf die Zusammensetzung der Eluate zurückzuführen ist.

Insgesamt bestätigen die Ergebnisse der Tests die Aussagen des Kapitels 2.4.3, dass es für die Bewertung von Stoffgemischen sinnvoll ist, biologische Testbatterien einzusetzen, die jeweils die beiden Schutzgüter Grundwasser und Boden erfassen.

Für eine Übertragbarkeit aquatischer Wirkungsdaten auf terrestrische Ökosysteme gibt es keine zuverlässigen Korrelationen. Aus wissenschaftlicher Sicht ist eine Übertragungsfunktion nicht begründbar, auch wenn der Wunsch danach aus wirtschaftlichen Gründen verständlich erscheint.

## 5.5 Einfluss des Elutionsverfahrens auf die ökotoxikologischen Testergebnisse

Wie bereits mehrfach beschrieben spielt bei der Beurteilung des Gefährdungspotenzials von Bauprodukten die Verwendung von Eluaten für ökotoxikologische Tests eine zentrale Rolle. Da Untersuchungen unter natürlichen Bedingungen im Freiland sehr schwer zu realisieren sind, müssen im Labor realitätsnahe Verhältnisse simuliert werden. Die Validität ökotoxikologischer Testergebnisse ist abhängig von der Vergleichbarkeit und Standardisierbarkeit, d.h. der Qualität der Eluate.

Die im Hygieneinstitut Gelsenkirchen entwickelte Säulenelution mit inverser Fließrichtung wurde 2002 in einem Forschungsauftrag für das DIBt optimiert und überarbeitet, so dass sie als Standardprüfmethode für Bodeninjektions- und Kanalrohrsaniierungsmittel eingesetzt werden kann. Sie ist im Entwurf des Merkblattes des DIBt zur Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser vom Januar 2005, Zusammenstellung der Elutions- und Extraktionsverfahren, Tabelle C 2, aufgeführt. Die inverse Säulenelution nach *Schössner* ist Bestandteil der Qualitätsmanagement-Arbeitsanweisung des Hygieneinstituts Gelsenkirchen (2003) und empfohlene Methode zur Untersuchung der Umweltverträglichkeit der International Society for Rock Mechanics (1995) (mündliche Mitteilungen Dr.Koch, Hygieneinstitut Gelsenkirchen, 2006).

Der Säulenversuch mit umgekehrter Fließrichtung ist eine Methode, die einen realitätsnahen Zustand simuliert. SCHÖSSNER (2005) kommt nach der Untersuchung von Bodeninjektions- und Kanalsaniierungsmitteln zu dem Schluss, dass der von ihm entwickelte Säulenversuch für die ökotoxikologische Prüfung von Bauprodukten geeignet ist.

Es war nicht Ziel dieser Arbeit, die Eignung des Elutionsverfahrens für die Bauproduktgruppen "Bodeninjektionsmittel und Kanalrohrsaniierungsmittel" zu überprüfen. Es wurden jedoch einige Erfahrungen in den beiden Testphasen gesammelt, welche die Abhängigkeit der Qualität der ökotoxikologischen Testverfahren von der Durchführung des Elutionsverfahrens verdeutlichen.

Das Merkblatt des DIBt "Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" (2005) beschreibt in Kapitel 2.4 "Zusammenfassende Betrachtung" Anwendungsfälle. Dabei werden als Sonderfall diejenigen Bauprodukte beschrieben, die nach dem Einbringen komponentenweise oder als Gemisch direkt mit dem Boden oder dem Grundwasser in Kontakt kommen, bevor sie zu einem festen Produkt aushärten. In diesen Fällen sind sowohl das Bauprodukt selbst als auch das Bauprodukt in der Aushärtungsphase sowie mögliche Mobilisierungseffekte zu untersuchen und zu bewerten. Dieser Sonderfall betrifft viele Bodeninjektions- und Kanalrohrsaniierungsmittel, da sie sich meist (wie auch die in dieser Arbeit getesteten) aus mindestens zwei Komponenten zusammensetzen. In der Praxis werden die Mittel meist in einer Injektionspumpe vermischt und im unausgehärteten

Zustand in den Boden bzw. das Grundwasser injiziert, wo sie dann aushärten. Es ist das Ziel des Umströmungsversuches, möglichst realitätsnahe Bedingungen und ein "worst case-Szenario" zu simulieren. Daher sollten Umströmungsversuche bei Bauprodukten, die im unausgehärteten Zustand in den Boden oder das Grundwasser injiziert werden, entweder sofort nach dem Injizieren begonnen oder das Injektionsmittel in das strömende Wasser eingebracht werden.

Die Verwendung ausgehärteter Probekörper für die Elutionsversuche berücksichtigt nicht die Phase der Gelzeit, obwohl gerade sie maßgeblich am Stoffaustrag beteiligt ist (Martens, 1998). Die unter diesen Umständen gewonnenen Ergebnisse lassen nur eine Aussage über den Stoffaustrag bereits ausgehärteter Injektionsmittel zu.

Für die Versuche mit dem ausgehärteten Bauprodukt sind einheitliche und vom Hersteller vorgegebene Aushärtungszeiten einzuhalten und zu dokumentieren, da anderenfalls beim Wiederholen von Versuchen veränderte Aushärtezeiten zu anderen Ergebnissen führen.

Bei den hier getesteten Bauprodukten musste lt. Angaben des Vertreters der Fa. Bauchemie (war beim Versuch anwesend) eine gewisse Misch- und Aushärtungszeit eingehalten werden, bevor die Bauprodukte in die Bodensäule eingebracht wurden. Diese Zeit könnte beim Bodeninjektionsmittel auf Acrylat-Basis zwischen dem ersten und dem zweiten Versuch deutlich differiert haben, da beim ersten Mal ein dreimal so hoher DOC-Wert vorlag wie beim zweiten Versuch. Möglich ist, dass beim zweiten Versuch die Aushärtungszeit etwas länger war, so dass weniger mobile Anteile eluierten.

**Diese Erfahrung verdeutlicht, in welchem Maße die Ergebnisse der ökotoxikologischen Testverfahren von den Versuchsbedingungen der Eluatgewinnung abhängen.**

Für die chemischen und ökotoxikologischen Testverfahren werden je nach erforderlichem Untersuchungsaufwand unterschiedliche Mengen Eluat benötigt. Für die Entnahme des Eluats aus der Maximalphase gilt: Je mehr Eluat für die Versuche entnommen werden muss, umso größer ist der Verdünnungseffekt.

Um diesen möglichst gering zu halten und die Versuche vergleichbar zu machen, wird empfohlen, für die einzelnen Produktgruppen die erforderlichen Mengen zu definieren.

Die Menge für die chemischen Tests hängt vom Aufwand der chemischen Analytik, d. h. von der chemischen Zusammensetzung der Bauprodukte, ab. Für die terrestrischen Tests werden mindestens 0,5 l Eluat, für die aquatischen Testverfahren mindestens 5 l benötigt.

Da die Umströmungsversuche in der Praxis parallel in 3 Säulen stattfinden sollen, könnte die Entnahmemenge pro Säule und damit der Verdünnungsgrad reduziert werden, wenn aus allen

3 Säulen eine Mischprobe entnommen werden würde. Dies setzt allerdings voraus, dass eine zulässige TOC-Varianz zwischen den Säulen festgelegt wird.

Wie bereits in Kapitel 3.1.1.1. beschrieben, hängt der Austrag von Stoffen aus dem Probekörper von der Strömungsgeschwindigkeit des Umgebungswassers ab. Die Fließgeschwindigkeit sollte daher so gewählt werden, dass ein realitätsnaher Zustand im Säulenversuch eintritt, wie z.B.  $k_f$  - Wert für Feinsand = 106 cm/d).

Die inverse Säulenelution ist Bestandteil des DIBt-Merkblattes "Bewertung der Auswirkungen von Bauprodukten auf Boden und Grundwasser" vom Januar 2005. Um die Vergleichbarkeit und Justiziabilität des Elutionsverfahrens von SCHÖSSNER (2003) zu gewährleisten, sollte hierzu ein entsprechendes Normungsverfahren durchgeführt werden.

## 5.6 Vorschlag einer ökotoxikologischen Testbatterie zur vorsorgeorientierten Beurteilung ökotoxikologischer Wirkungen von Bauprodukten auf Böden

In Anlehnung an das Ablaufschema zur Bewertung von Bauprodukten hinsichtlich des Boden- und Grundwasserschutzes (Abb. 12 in Kap. 2) im Merkblatt des DIBt (2005) wird in Abbildung 74 der Vorschlag einer ökotoxikologischen Testbatterie und eines biologischen Abbautests für den Teil II des DIBt-Merkblattes „Bewertungskonzepte für spezielle Bauprodukte“, hier am Beispiel von Bodeninjektionsmitteln und Kanalrohrsanierungsmitteln vorgestellt.

Dafür werden die folgenden in dieser Arbeit gewonnenen Erkenntnisse zu Grunde gelegt:

- Die Testbatterie soll hinsichtlich des Bodenschutzes der vorsorgeorientierten Bewertung der Wirkungen auf die Filter- und Pufferfunktion (Rückhaltefunktion) und auf die **Lebensraumfunktion** von Böden eingesetzt werden (Kap. 5.1).
- Auf der Grundlage der Erkenntnisse aus beiden Forschungsvorhaben wird für die beiden genannten Bodenfunktionen ein ökotoxikologisches Testsystem, bestehend aus geeigneten aquatischen und terrestrischen Testverfahren, das ein möglichst umfassendes Spektrum möglicher Wirkungen von Bauprodukten auf Böden abdeckt, empfohlen (Kap.5.1).
- Die Testverfahren zur Ermittlung der **potenziellen Nitrifikation (Ammoniumoxidation)** nach DIN ISO 15685 und zur **Bestimmung der Aktivität der Bodenmikroflora mit Hilfe von Atmungskurven** nach DIN ISO 17155 geben die Wirkungen auf die Bodenmikroflora sehr empfindlich wieder (Kap. 5.1). Sie sind daher für eine ökotoxikologische Testbatterie zur Bewertung der Wirkungen von Bauprodukten von Böden zu empfehlen.
- Eine ökotoxikologische Testbatterie für Böden, bestehend aus allen trophischen Ebenen der

Bodenbiozönose wird für die Bewertung der Wirkungen auf Böden nicht für erforderlich gehalten (Kap.5.1).

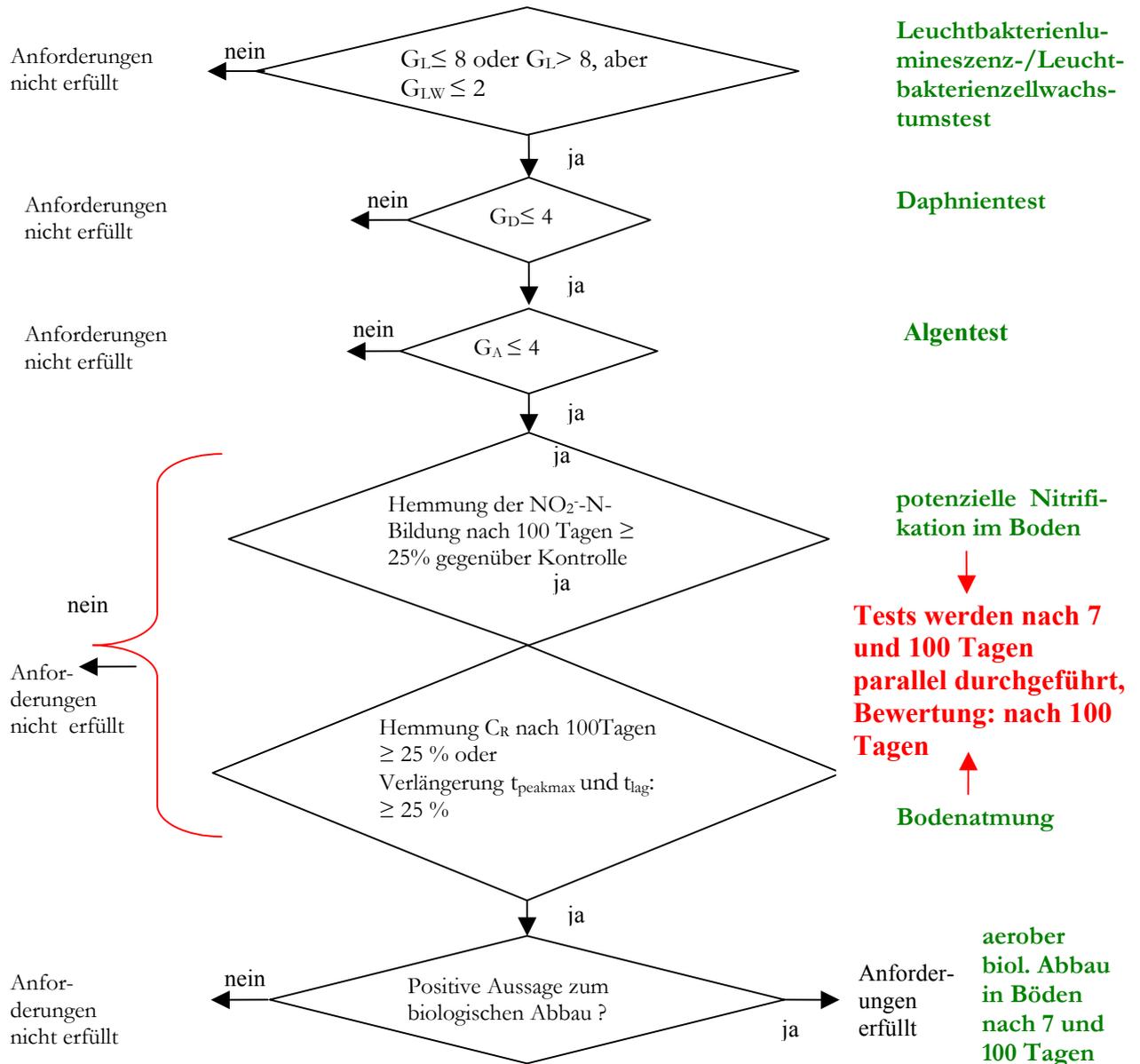
- Die terrestrischen Testverfahren und ein aerober Abbautest im Boden sollten nach 7- und 100-tägiger Inkubationszeit durchgeführt werden, um eine bessere Vergleichbarkeit erzielen und die mittelfristigen Alterungsprozesse der Schadstoffe einbeziehen zu können. Zur Bewertung sind die Ergebnisse nach 100-tägiger Inkubationszeit heranzuziehen (Kap. 5.2).
- Abweichungen zum Kontrollboden sollten nicht toleriert werden, wenn
  - die Hemmung der  $\text{NO}_2^-$ -N-Bildung im Vergleich zur Kontrolle 25% oder mehr beträgt
  - Abweichungen sollten nicht toleriert werden bei:
    - Hemmung der kumulativen  $\text{CO}_2$ -Bildung im Vergleich zur Kontrolle um  $\geq 25\%$  oder
    - Verlängerung der Zeitdauer von der Substratzugabe bis zum Peakmaximum um mehr als 25% und eine Verlängerung der Dauer der lag-Phase 25% oder mehr im Vergleich zur Kontrolle
- Statt des bislang im Merkblatt des DIBt vorgesehenen Abbautest im aquatischen Milieu wird die Durchführung eines aeroben Bodenabbautests vorgeschlagen.

**Bewertung Bauprodukte  
2. Stufe, 3. Schritt:**

Eluatherstellung

Voraussetzung: Bewertung der Eluate im 1. und 2. Schritt der Stufe 2:  
Nicht für alle relevanten Parameter existieren Geringfügigkeitsschwellen, die ökotoxikologische Unbedenklichkeit konnte nicht nachgewiesen werden (DIBt, 2005).

- Leuchtbakterien-Lumineszenz-Hemmtest ( $G_L$ )  
wenn  $G_L > 8$ , dann Leuchtbakterien-Zellvermehrungs-Hemmtest
- Daphnientest ( $G_D$ )
- Algentest ( $G_A$ )
- Bestimmung der Aktivität der Bodenmikroflora mit Hilfe von Atmungskurven DIN/ISO 17155: Hemmung  $\geq 25\%$  ( $C_R$ ,  $t_{peakmax}$ ,  $t_{lag}$ )
- Bestimmung der potenziellen Nitrifikation (Schnellverfahren mittels Ammoniumoxidation) DIN/ISO 15685 ( $NO_2$ -N)
- Aerobe biologische Abbaubarkeit in Böden nach DIN ISO 11266



**Abbildung 74:** Ablaufschema der vorgeschlagenen biol. Testbatterie zur vorsorgeorientierten Bewertung der Wirkungen von Bauprodukten (Bodeninjektionsmittel und Kanalrohrsanierungsmittel) auf Böden